

EP0787855

Publication Title:

Process for the oleophobic and hydrophobic treatment of paper or cardboard

Abstract:

A process for the hydro-and oleophobic treatment of paper or card using an aqueous composition comprising a fluorinated acrylic polymer and amino acid or a polyvinylic alcohol. The aqueous composition comprises at least one crosslinking agent. Also claimed is the paper or card produced by the claimed method.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19)



Européen des Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 787 855 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
06.08.1997 Bulletin 1997/32

(51) Int Cl.: D21H 21/16, D21H 27/10
// D21H17:28, D21H17:37,
D21H17:49, D21H17:52,
D21H17:55, D21H17:06

(21) Numéro de dépôt: 97400118.2

(22) Date de dépôt: 21.01.1997

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE

- Dessaint, André
60600 Clermont (FR)
- Letellier, Jean-Claude
78520 Limay (FR)

(30) Priorité: 30.01.1996 FR 9601045

(74) Mandataire: Leboulenger, Jean et al.
Elf Atochem S.A.,
Département Propriété Industrielle,
Cedex 42 - La Défense 10
92091 Paris la Défense (FR)

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

- Corpart, Jean-Marc
95110 Sannois (FR)

(54) Procédé pour traitement oléophobe et hydrophobe du papier ou du carton

(57) Pour accélérer le mûrissement des papiers ou cartons traités au moyen d'un copolymère acrylique fluoré et d'un amidon ou d'un alcool polyvinyle, on

incorpore au bain de traitement un agent de réticulation tel que le glyoxal ou une résine polyamide-épichlorhydrine.

EP 0 787 855 A1

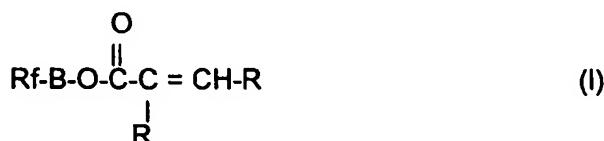
Description

La présente invention concerne un procédé pour le traitement hydrophobe et oléophobe du papier et du carton.

Différents produits ont été proposés par le passé pour ce type de traitement. En particulier, dans la demande de brevet EP 542 598 dont le contenu est incorporé ici par référence, on a proposé des copolymères acryliques fluorés comprenant en poids :

(a) 50 à 92 %, de préférence 70 à 90 %, d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :

10

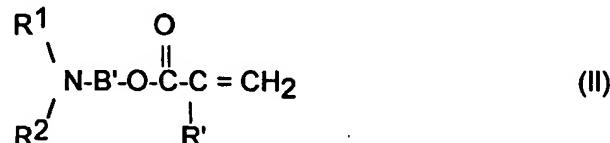


15

dans laquelle Rf représente un radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, de préférence 4 à 16 atomes de carbone, B représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, l'un des symboles R représente un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;
 20 (b) 1 à 25 %, de préférence 8 à 18 %, d'un ou plusieurs monomères de formule générale :

20

25



30

dans laquelle B' représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ou benzyle, ou R¹ et R² ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinylo-1 ;
 35 (c) 1 à 25 %, de préférence 2 à 10 %, d'un dérivé vinylique de formule générale :

35



40

dans laquelle R* peut être un groupement alkylcarboxylate ou alkyléther contenant de 1 à 18 atomes de carbone ;
 (d) 0 à 10 %, de préférence 0 à 8 %, d'un monomère quelconque autre que les monomères de formules I, II et III.

Ces produits fluorés, parfaitement diluables à l'eau, sont applicables sur papier selon différentes techniques (en size-press ou dans la masse) et lui confèrent, sans nécessité d'adjutants (séquestrants, agents de rétention, résines de fixation,...) d'excellentes propriétés hydrophobes et oléophobes, en particulier une résistance spectaculaire aux liquides d'origine aqueuse, aux corps gras ainsi qu'aux solvants de basse tension superficielle.

De tels papiers sont utilisés dans le domaine de l'emballage des produits alimentaires humides et/ou gras dans des marchés aussi variés que le secteur de la biscuiterie/viennoiserie, la restauration rapide, le marché de la margarine et du beurre, le marché des viandes et des volailles, le domaine du chocolat, les produits surgelés, le marché des aliments secs pour chiens et chats (pet food).

Dans le cas des aliments pour animaux, le traitement fluoré doit être apte à assurer une barrière à des graisses particulièrement agressives (acides gras libres) pour empêcher l'apparition de taches liées à la migration de ces graisses, notamment dans les coins ou les plis des emballages.

55 Les produits fluorés, décrits dans la demande de brevet EP 542 598, utilisés seuls, simplement dilués dans l'eau et appliqués superficiellement sur le papier à une dose normale (0,05 à 0,2 % de fluor par rapport au poids de papier), ne conduisent pas toujours à un bon résultat dans l'emballage des "pet foods", c'est-à-dire que les graisses parviennent

à diffuser à travers le papier et le taohtent.

Pour obtenir une amélioration de l'effet barrière aux graisses, il est avantageux d'associer les polymères acryliques fluorés décrits dans la demande de brevet EP 542 598 à un amidon ou à un alcool polyvinyle. Les amidons utilisés peuvent être cationiques, oxydés ou amphotères, et sont généralement employés à une concentration de l'ordre de 5 à 60 g/l dans la solution aqueuse contenant le polymère acrylique fluoré. On préfère les amidons cationiques.

Les différents types d'alcools polyvinyle peuvent être employés à une concentration de l'ordre de 1 à 40 g/l dans la solution aqueuse contenant le polymère acrylique fluoré. On préfère utiliser un alcool polyvinyle à bas indice d'ester (inférieur à 30, soit un taux d'hydrolyse supérieur à 98 %) et haute viscosité (viscosité comprise entre 22 et 32 mPa.s pour une solution aqueuse à 4 % en poids).

Dans le cas où les polymères acryliques fluorés simplement dilués dans l'eau pure ne parviennent pas à assurer un bon résultat dans l'emballage des pet foods, l'incorporation dans la même solution aqueuse d'un amidon ou d'un alcool polyvinyle améliore nettement la barrière aux graisses et permet d'émpêcher l'apparition de taches grasses sur le papier. Cependant, ce résultat n'est obtenu en général qu'après un temps assez long de mûrissement du papier, par simple stockage à la température ambiante pendant deux à trois semaines. La nécessité de devoir stocker le papier avant de l'utiliser pour réaliser des emballages, l'impossibilité de contrôler la qualité de sa production à la sortie de sa machine et la nécessité de gérer des délais de livraison à ses clients, pose des problèmes importants au papetier.

Il a maintenant été trouvé qu'on peut remédier à cet inconvénient et obtenir les performances désirées de l'effet barrière aux graisses au bout de quelques jours seulement (moins d'une semaine) en ajoutant aux formulations précédentes un troisième composé possédant plusieurs groupements capables de réagir chimiquement avec les fibres de cellulose qui composent le papier, de manière à créer des points de réticulation. Comme exemples de groupements réactifs, on peut mentionner plus particulièrement les groupements époxy ou aldéhyde. Le composé réactif peut notamment être choisi parmi les condensats ou précondensats d'urée formol ou de mélamine formol, les dérivés époxy comme le diglycidyl-glycérol ou les halogénures d'époxypropyltrialkyl(aryl) ammonium comme le chlorure d'(époxy-2,3-propyl) triméthylammonium et le chlorure de N-méthyl-N(époxy-2,3-propyl) morpholinium, les résines polyamide traitées à l'épiclorhydrine, et le glyoxal.

De préférence, on utilise le glyoxal et les résines polyamide-épiclorhydrine.

Le procédé selon l'invention est avantageusement mis en œuvre au moyen d'une composition aqueuse comprenant :

- 30 (a) de 1 à 10 g/l, de préférence de 1,5 à 5 g/l d'un copolymère acrylique fluoré ;
 (b) de 5 à 60 g/l, de préférence de 10 à 50 g/l, d'un amidon, ou de 1 à 40 g/l, de préférence de 5 à 20 g/l d'un alcool polyvinyle ; et
 (c) de 0,1 à 20 g/l, de préférence de 0,5 à 10 g/l, d'un agent de réticulation.

Des solvants organiques, miscibles à l'eau, peuvent être éventuellement présents dans la composition selon l'invention. Ils proviennent de la synthèse du copolymère acrylique fluoré et sont, par exemple, ceux mentionnés dans la demande de brevet EP 542 598.

On peut citer plus particulièrement l'acétone, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthylformamide, la N-méthyl-pyrrolidone-2, le diméthylsulfoxyde, l'éthanol, l'isopropanol, l'éthylène glycol et le propylène glycol. Leurs concentrations peuvent varier de 0 à 12,5 g/l.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées par simple mélange des différents produits présentés en solution aqueuse.

La mise en solution préalable de l'alcool polyvinyle ou de l'amidon dans l'eau est réalisée selon les méthodes bien connues de l'homme de l'art.

Les compositions selon l'invention sont appliquées sur le papier ou le carton en surface par la technique bien connue de la size-press.

Pour évaluer les performances des substrats traités selon l'invention, la Demanderesse a utilisé le test suivant :

Dans une étuve climatique à 60°C et 65 % d'humidité relative, on dépose sur une surface de 100 cm² du papier traité, 200 g de croquettes pour chiens de marque YAM'S (qualité EUKANUBA PUPPY).

50 L'ensemble est posé sur un papier non traité, absorbant (type papier filtre) de même surface. Après quoi, on pose sur le tout un poids de 3,5 kg et on laisse à l'étuve pendant 3 jours.

La diffusion des graisses est évaluée en mesurant la surface totale des taches qui sont apparues sur le papier absorbant. On considère que la barrière aux graisses est efficace quand la surface tachée est inférieure à 10 % de la surface totale du papier absorbant.

55 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

On utilise une solution de copolymère acrylique fluoré à 25 % de matière sèche telle que décrite à l'exemple 4 de la demande de brevet EP 542 598 (solution S₄), un amidon cationique (Hi Cat 145 de la Société Roquette), et du glyoxal.

5 Avec ces différents composés, on prépare les bains de size-press décrits dans le tableau ci-dessous.

	Constituants du bain (g/l)	Numéro du bain			
		1	2	3	4
10	Solution S ₄	20	20	20	20
	Amidon	-	10	-	10
	Glyoxal	-	-	2	2
15	Eau	980	970	978	968
	TOTAL	1000	1000	1000	1000

Les différentes compositions sont appliquées en size-press sur un papier composé de pâte blanchie, non collé, de 70 g/m². Le taux d'enlevage est de l'ordre de 110 %. Après séchage pendant deux minutes à 110°C, les papiers ainsi traités et un papier non traité sont stockés pendant un temps variable à température ambiante, puis soumis au test des croquettes.

20 Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

	Surface tachée (en %)	Papier traité avec le bain n°				Papier non traité
		1	2	3	4	
25	Après 5 jours de stockage	100	100	100	0	100
	Après 3 semaines de stockage	100	0	100	0	100

30 L'examen du tableau montre que, à taux de fluor constant, seul le papier traité avec le bain n°4 selon l'invention constitue une barrière efficace à la migration des graisses qui ne nécessite pas un temps de mûrissement important.

EXEMPLE 2

35 De la même manière que dans l'exemple 1, on prépare les bains de size-press décrits ci-dessus dans lesquels le glyoxal est remplacé par une résine polyamide-épichlorhydrine (Hercosett 57 de la Société Hercules).

	Constituants du bain (g/l)	Numéro du bain	
		5	6
40	Solution S ₄	20	20
	Amidon	-	10
	Résine polyamide-épichlorhydrine	0,5	0,5
45	Eau	979,5	969,5
	TOTAL	1000	1000

Après application en size-press des différentes compositions dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on obtient les résultats suivants :

	Surface tachée (en %)	Papier traité avec le bain n°				Papier non traité
		1	2	5	6	
50	Après 5 jours de stockage	100	100	100	0	100
55	Après 3 semaines de stockage	100	0	100	0	100

Seul le papier traité avec le bain n°6 selon l'invention constitue une barrière efficace à la migration des graisses sans nécessiter de mûrissement.

EXEMPLE 3

On procède de la même manière que dans l'exemple 1 en remplaçant l'amidon par un alcool polyvinyle (Rhodoviol 30/5 de la Société Rhône Poulenc).

- 5 On obtient les solutions aqueuses suivantes :

	Constituants du bain (g/l)	Numéro du bain	
		7	8
10	Solution S ₄	20	20
	Alcool polyvinyle	20	20
	Glyoxal	-	2
15	Eau	960	958
	TOTAL	1000	1000

Après application en size-press des différentes compositions, dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on obtient les résultats suivants :

	Surface tachée (en %)	Papier traité avec le bain n°				Papier non traité
		1	7	3	8	
20	Après 5 jours de stockage	100	100	100	0	100
25	Après 3 semaines de stockage	100	0	100	0	100

Seul le papier traité avec le bain n°8 selon l'invention constitue une barrière efficace à la migration des graisses sans nécessiter de mûrissement.

EXEMPLE 4

30

On procède de la même manière que dans l'exemple 2, en remplaçant l'amidon par l'alcool polyvinyle. On obtient la composition suivante :

	Constituants du bain (g/l)	Numéro du bain	
		9	
35	Solution S ₄	20	
	Alcool polyvinyle	20	
40	Résine polyamide-épichlorhydrine	0,5	
	Eau	959,5	
	TOTAL	1000	

Après application en size-press dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on obtient les résultats suivants :

	Surface tachée (en %)	Papier traité avec le bain n°				Papier non traité
		1	7	5	9	
45	Après 5 jours de stockage	100	100	100	0	100
50	Après 3 semaines de stockage	100	0	100	0	100

Seul le papier traité avec le bain n°9 selon l'invention constitue une barrière efficace à la migration des graisses sans nécessiter de mûrissement.

55

Revendications

1. Procédé de traitement oléophobe et hydrophobe du papier ou du carton au moyen d'une composition aqueuse comprenant un copolymère acrylique fluoré et un amidon ou un alcool polyvinyle, caractérisé en ce que la composition aqueuse contient en outre au moins un agent de réticulation.
- 5
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'agent de réticulation est choisi parmi les condensats ou précondensats d'urée formol ou de mélamine formol, les dérivés époxy, les résines polyamide traitées à l'épichlorhydrine et le glyoxal.
- 10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le copolymère acrylique fluoré comprend en poids :

(a) 50 à 92 % d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :

15



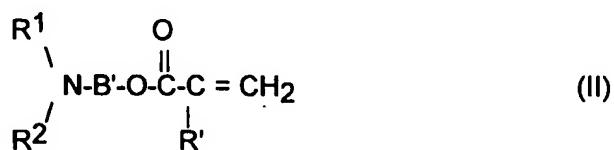
20

dans laquelle Rf représente un radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, de préférence 4 à 16 atomes de carbone, B représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, l'un des symboles R représente un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;

25

(b) 1 à 25 % d'un ou plusieurs monomères de formule générale :

30



35

dans laquelle B' représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ou benzyle, ou R¹ et R² ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinylo-1 ;

40

(c) 1 à 25 % d'un dérivé vinylique de formule générale :



45

dans laquelle R* peut être un groupement alkylcarboxylate ou alkyléther contenant de 1 à 18 atomes de carbone ;

(d) 0 à 10 % d'un monomère quelconque autre que les monomères de formules I, II et III.

50

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel dans lequel le copolymère fluoré comprend en poids 70 à 90 % de monomère(s) polyfluoré(s) de formule (I), 8 à 18 % de monomère(s) de formule (II), 2 à 10 % de monomère(s) de formule (III) et de 0 à 8 % d'un autre monomère (d).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel on utilise un amidon cationique.
- 55
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel on utilise un alcool polyvinyle ayant un indice d'ester inférieur à 30 et dont une solution aqueuse à 4 % en poids a une viscosité à 20°C comprise entre 22 et 32 mPa.s.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on applique par size-press sur le papier ou le carton à traiter une composition aqueuse comprenant :
- 5 (a) de 1 à 10 g/l, de préférence de 1,5 à 5 g/l, de copolymère acrylique fluoré ;
 (b) de 5 à 60 g/l, de préférence de 10 à 50 g/l, d'amidon, ou de 1 à 40 g/l, de préférence de 5 à 20 g/l, d'alcool polyvinyle ; et
 (c) de 0,1 à 20 g/l, de préférence de 0,5 à 10 g/l, d'agent de réticulation.
- 10 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'agent de réticulation est le glyoxal ou une résine polyamide-épi-chlorhydrine.
- 15 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la composition aqueuse contient en outre jusqu'à 12,5 g/l d'un ou plusieurs solvants organiques miscibles à l'eau.
10. Les papiers ou cartons traités par un procédé selon l'une des revendications 1 à 9.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 0118

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D,Y	EP 0 542 598 A (ATOCHEM ELF SA) 19 Mai 1993 * le document en entier * ---	1-4,8,10	D21H21/16 D21H27/10 //D21H17:28, D21H17:37, D21H17:49, D21H17:52, D21H17:55, D21H17:06
Y	US 5 387 640 A (MICHELS GISBERT ET AL) 7 Février 1995 * le document en entier * ---	1-4,8,10	
A	EP 0 034 527 A (ATOCHEM) 26 Août 1981 * page 11, ligne 22 - page 12, ligne 9 * ---	1,2,8,10	
A	EP 0 664 357 A (CELTAC) 26 Juillet 1995 * revendications 1,4,5 * -----	1,3,10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.)
			D21H
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		2 Mai 1997	Songy, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrêté-plan technologique O : divulgarion non écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			